

明 細 書

電気二重層キャパシタ用電極とその製造方法、および電気二重層キャパシタ、並びに導電性接着剤

5

技術分野

本発明は、電気二重層キャパシタに用いる集電体一体化分極性電極、該電極を用いた電気二重層キャパシタ、および該電極に好適な導電性接着剤に関するものである。

10

背景の技術

従来から、電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサ）としては、一对の分極性電極体間にセパレータを介在させ、これらを電解液と共に金属ケース、およびガスケットによって密封するタイプ（コインあるいはボタンタイプ）；長尺の電極シートとセパレータを重ね合わせて巻回することにより電気二重層キャパシタユニットを構成し、これを金属ケース内に収納し、次いで電解液を含浸させて封口するタイプ（巻回タイプ）；長方形の電極薄膜とセパレータとを交互に重ねて電極積層体を形成し、電極の正極端部に正極リードを、負極端部に負極リードを、夫々かしめにより接続して電気二重層キャパシタユニットを構成し、これを金属ケース内に収納した後、電解液をユニットに含浸させて封口するタイプ（スタックタイプ）；などが知られている。

ここで、電気自動車などのパワー重視の電気二重層キャパシタの場合、単位体積当たりの電気容量が高く且つ内部抵抗が低いといった、高エネルギー密度および高出力密度を有することが要求される。かかる要求を満足するために、電極の対向面積を大きくするという

電極体の大面積化や、電極体の薄膜化について検討がなされている。また、電気二重層キャパシタとして、量産性に優れている必要があることはいうまでもない。

電極体の大面積化および電極体の薄膜化のために、シート状、薄膜状の電極体は、（１）電極材料を含むペースト状、インク状の混合物を集電体に塗布などにより付着させた後、乾燥（溶媒除去）、圧延などを行う方法；（２）電極材料を含んでなる電極シートを予め作製し、この電極シート表面に集電体を重ね合わせて圧延ローラーなどで一体化する方法；などによって製造することが可能であるが、（１）の方法では、電極体の高密度化、高容量化が困難であるため、現在では、（２）の方法が一般的に用いられている。

上記（２）の製造方法において、電気二重層キャパシタにおける内部抵抗を小さくするためには、電極材料と集電体との接触一体化の向上が重要となる。ここで、電極材料としては、活性炭（炭素質の電気二重層形成材料）、アセチレンブラックなどの良伝導性の炭素系粉末粒子に結着剤を配合したものが一般に用いられる。図７に、かかる電極１０'の例を示すが、炭素系粒子と結着剤で構成される電極シート２は、空孔３を有する多孔質層で、その表面は凹凸面となっている。この場合、集電体１として表面が平滑な金属箔、金属シートなどを使用した場合、集電体１と電極シート２との界面が点接触となり、実質的な接触面積が減少している。このことは、集電体１と電極シート２との間に介在する空気部（電解液が注入された場合には液相部となる）４の増大から電気抵抗が大きくなることから、電気二重層キャパシタ特性の低下の原因となる。

こうした問題を解決し得る分極性電極体として、例えば特開平１１－１５４６３０号公報には、多孔質の電極シート（分極性多孔質シート）と集電体とを導電性中間層を介して積層させた分極性電極

体であって、該導電性中間層の一部が該電極シートの空孔部分に進入している分極性電極体が提案されている。

上記特開平 1 1 - 1 5 4 6 3 0 号公報に開示の分極性電極体は、従来のものよりも低内部抵抗であるため、これを用いた電気二重層
5 キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタに比べて、優れた電気容量を有し且つ低内部抵抗であり、また、該電極体は生産性にも優れている。

ところで、電気二重層キャパシタでは、電極に水分が吸着していると、該キャパシタの使用の際に電極に吸着した水分が電気分解し、
10 この現象がキャパシタの性能低下の一因となっている。

よって、電気二重層キャパシタ用電極は、キャパシタに使用される前に乾燥処理が行われているが、電気二重層キャパシタの性能劣化をより高度に防止すると共に、該電極、延いては電気二重層キャパシタの生産性を高める観点からは、該電極中の水分を短時間で完全
15 除去することが要求されており、これに伴って、より高温での乾燥処理が求められている。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、分極性多孔質シートと集電体との耐熱接着性が高く、より高温での乾燥処理に耐え得ると共に、内部抵抗が低く、連続生産が容易で、且
20 つ電気二重層キャパシタに用いた場合に、低内部抵抗で高電気容量を確保し得る電極とその製造方法、および該電極を用いた電気二重層キャパシタ、並びに該電極に好適な導電性接着剤を提供することにある。

25

発明の開示

上記目的を達成し得た本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、炭素質の電気二重層形成材料（活性炭など）、導電性を確保するた

めの炭素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シートが、集電体上の少なくとも片面に、導電性中間層を介して一体化されてなるものであって、前記導電性中間層が、合成ゴムおよび粒径の異なる２種類以上の炭素材を含むものであるところに要旨を有するものである。なお、本明細書でいう「シート」は、所謂「フィルム」も含む概念である。

上記電極は、上記導電性中間層が有する炭素材として、薄片状黒鉛および／またはカーボンプラックを含むものであることが好ましい。

10 上記導電性中間層を構成する上記合成ゴムは、スチレン・ブタジエンゴムであることが好ましく、さらにスチレン・ブタジエンゴムは、ガラス転移温度が $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

上記導電性中間層は、上記炭素材、合成ゴムおよび分散媒を含む導電性接着剤を用いて形成されるものであり、該導電性接着剤中、
15 全炭素材が $3 \sim 30$ 質量％であることが、また、該導電性接着剤中、上記合成ゴムが 7 質量％以下であることが推奨される。

上記分極性多孔質シートは、多孔質体であり、且つ平均孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、空孔率が $40 \sim 90\%$ であることが望ましい。上記集電体は、アルミニウムから構成されるものであることが好ましく、
20 また表面が粗面化処理されてなるものであることが推奨される。

上記本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、

(A) 炭素質の電気二重層形成材料（活性炭など）、導電性を確保するための炭素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シート及び／または (B) 集電体の接合面に、(C) 合成ゴム、
25 粒径の異なる２種以上の炭素材および分散媒を含む導電性接着剤を塗布し、

該分散媒が乾燥する前に、該集電体と該分極性多孔質シートを貼

り合わせて加圧することにより、該導電性接着剤の非揮発成分の一部を該分極性多孔質シートの孔内に圧入することによって製造できる。

また、上記本発明の電気二重層キャパシタ用電極を有する電気二重層キャパシタ、および上記導電性中間層を形成するための上記導電性接着剤も、本発明に包含される。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の電気二重層キャパシタ用電極の一例を示す部分拡大断面模式図である。

図 2 は本発明の電気二重層キャパシタ用電極の他の例を示す部分拡大断面模式図である。

図 3 は本発明の電気二重層キャパシタ用電極の他の例を示す部分拡大断面模式図である。

図 4 は本発明の電気二重層キャパシタ用電極とセパレータとを組み合わせた構成を示す概略斜視図である。

図 5 は電気二重層キャパシタの構成要素を複数並設した状況を示す概略斜視図である。

図 6 は実施例（本発明例）で作製した電気二重層キャパシタの構成を示す一部切欠概略斜視図である。

図 7 は従来の電気二重層キャパシタ用電極の構成を示す部分拡大断面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 に、本発明の電気二重層キャパシタ用電極（以下、単に「電極」という場合がある）の実施形態の一例を示す。電極 10 は、集電体 11 の両面に、炭素質の電気二重層形成材料（以下、単に「電

気二重層形成材料」という場合がある）、導電性を確保するための炭素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シート 1 2、1 2 が、導電性中間層 1 3、1 3 を介して接着されている。図 1 に示すように、上記の構成素材からなる分極性多孔質シート 1 2、
5 1 2 は多孔質体であり、その空孔 1 2 a、1 2 a 中に、導電性中間層 1 3 の一部が進入している。

上記の通り、電気二重層キャパシタ用電極では、電気二重層キャパシタに用いた場合の性能劣化防止の観点から、吸着水分除去のための乾燥処理を施す必要があるが、かかる乾燥処理を短時間で達成
10 すべく、高温での乾燥処理が求められている。

例えば特開平 1 1 - 1 5 4 6 3 0 号公報に記載の分極性電極体では、該電極体を構成する電極シート（分極性多孔質シート）と集電体の接着（すなわち、上記導電性中間層を構成するバインダー）に、水ガラス、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体や、
15 その他ポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂が適用されている。

ところが、上記のセルロース誘導体やポリビニルアルコールの如き熱可塑性樹脂を用いた場合、上記の乾燥処理温度を 1 5 0 °C 程度以下に制御する必要があるが、これを超える温度で乾燥処理を行った場合には、分極性多孔質シートと集電体の接着性が損なわれるため、
20 短時間で完全に水分を除去することが困難であった。

他方、水ガラスは、上記のセルロース誘導体やポリビニルアルコールの如き熱可塑性樹脂よりも耐熱性（耐熱接着性）が良好であり、ある程度乾燥温度を高めても分極性多孔質シートと集電体の接着性を維持することが可能であるが、水ガラス自体に含まれる水分を完全
25 完全に除去することが困難であり、やはり、短時間での乾燥処理の要請に応え得るものではない。

本発明者等は、こうした事情を踏まえて、分極性多孔質シートと

集電体との間に介在し、これらを接合するための導電性中間層を構成するバインダーとして、合成ゴムに着目した。合成ゴムを用いれば、良好な耐熱接着性を確保し得ることから、高温（例えば230℃程度）での乾燥処理を行っても、分極性多孔質シートと集電体との接着性が十分に維持され得るため、電極の吸着水分を、より短時間で完全に除去し得る。

上記導電性中間層の形成には、導電性を確保するための炭素材とバインダーが分散媒に分散（一部溶解している場合も含む）した液状の導電性接着剤を塗布し、分散媒を除去する方法が一般的である。

よって、導電性接着剤中では、バインダーとして用いる合成ゴムは、分散媒に分散粒子として存在した状態で適用されることが通常であるが、ここに、炭素材として、例えばカーボンブラックの如き比較的粒径が小さく比表面積の大きなものを適用するとバインダーの合成ゴムのカーボンブラック表面に吸着される量が増え、導電性中間層としたときに十分な接着性が発揮されない場合がある。

他方、炭素材として、例えば、粒径が比較的大きく、比表面積の小さな薄片状黒鉛を用いれば、黒鉛表面に吸着される合成ゴムの量が少ないため十分な接着性が確保できる。しかしながら、薄片状黒鉛は、粒径が比較的大きいが故に分極性多孔質シートの空孔内に進入し難く、導電性中間層が分極性多孔質シートの空孔内に進入することによる内部抵抗低減効果が十分に確保できないことがある。

ところで、電気二重層キャパシタの充放電による損失 η （エネルギーロス）は、下記式により求められる。

$$\eta = 2 C R / t$$

ここで、 C は電気二重層キャパシタ全体の容量、 R は電気二重層キャパシタの内部抵抗、 t は充電時間を表す。つまり、電気二重層キャパシタのエネルギーロスは内部抵抗と容量に比例し、充電時間に

反比例する。よって、例えば、電気二重層キャパシタの内部抵抗が2倍になると、エネルギーロスと同じにするためには、充電時間を2倍にする必要がある。最近では、充電時間の短縮が要求されているため、内部抵抗はできるだけ低く抑える必要がある。

- 5 合成ゴムを導電性接着剤のバインダーとして用いることは公知であるが、合成ゴムを電気二重層キャパシタに用いる導電性接着剤のバインダーとして用いた場合、電気二重層キャパシタの内部抵抗が、熱可塑性樹脂をバインダーに用いた場合と比較して、数倍高くなるため、合成ゴムは、電気二重層キャパシタに用いる導電性接着剤の
- 10 バインダーとしては採用されていない。

- そこで、本発明では、導電性中間層の構成として、合成ゴムと共に、粒径の異なる2種類以上の炭素材を採用することとした。炭素材として、粒径の異なるものを2種以上（例えば、2種類、3種類、4種類など）含有する場合には、分極性多孔質シートの空孔に進入
- 15 し得る粒径の炭素材と、分極性多孔質シートの空孔には進入し得ないが、少量の合成ゴム粒子で炭素材粒子間の結着が可能な程度に粒径が大きな炭素材とを併有できる。よって、このような構成の採用により、例えば特開平11-154630号公報に開示の分極性電極体と同等レベルの低内部抵抗を確保しつつ、耐熱接着性を高め得
- 20 ることが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- 以下、本発明を詳細に説明する。

<導電性中間層および導電性接着剤>

- 本発明の電極に用いる分極性多孔質シートは、上述したように多孔質体である。本発明の電極では、分極性多孔質シートの空孔に、
- 25 少なくとも2種類の炭素材および合成ゴムを含む導電性中間層の一部を進入させることで、アンカー効果による接合強度の向上と、内部抵抗の低減を図っている。

上記合成ゴムは、導電性中間層において、バインダーの役割を果たすものである。合成ゴムの具体例としては、イソプレンゴム（ポリイソプレン）などのイソプレン系ゴム；ブタジエンゴム（シスー1, 4-ポリブタジエン）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）などのブタジエン系ゴム；ニトリルゴム（NBR）、クロロプレンゴムなどのジエン系特殊ゴム；エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、アクリルゴムなどのオレフィン系ゴム；ヒドリンゴム；ウレタンゴム；フッ素ゴム；などが挙げられる。

- 10 上記合成ゴムの中でも、安価で多様の品種のあるSBRが好適である。さらに、SBRとしては、ガラス転移温度（ T_g ）が、 -5°C 以上 30°C 以下のものがより好ましい。このような T_g のSBRを用いることで、良好な密着性と耐熱接着性を確保することができる。また、分極性多孔質シートの中の電気二重層形成材料として
- 15 活性炭を使用する場合、該活性炭は、多数の細孔を有することから表面積が大きく、これにより分極性多孔質シートの表面積を高めて、電極の単位体積当たりの電気容量の向上に寄与するものであるが、 T_g が上記範囲内のSBRであれば、該SBRによる上記活性炭の細孔の閉塞を抑制できるため、かかる細孔の閉塞による電極の特性
- 20 低下を防止し得る。

- すなわち、SBRの T_g が上記範囲を下回ると、密着性は向上するものの、分極性多孔質シート中の活性炭の細孔が閉塞され易くなるため、電気容量が低下する傾向がある。他方、SBRの T_g が上記範囲を超えると、SBRの流動性が低下するため、密着性が低下
- 25 する傾向がある。SBRの T_g は 0°C 以上 10°C 以下であることが更に好ましい。SBRの T_g は、JIS K 7121の規定に従って測定した値である。

SBRのT_gは、スチレンとブタジエンとの共重合比を調整することで概ね制御できる。すなわち、ブタジエン比率が高くなるほどT_gは低くなり、他方、スチレン比率が高くなるほどT_gは高くなる傾向にある。また、耐熱接着性はスチレン比率が多いほど高くなるが、多すぎると塗膜が硬くなり柔軟性に欠けることが分かっている。

上記導電性中間層は、後記の炭素材、上記合成ゴムおよび分散媒を含む液状の導電性接着剤から形成される。分散媒は特に限定されないが、水、低級アルコール（メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなど）が好適である。なお、通常、合成ゴムは、そのままでは、これらの分散媒には溶解または分散し得ないため、公知の界面活性剤や保護コロイド形成用の水溶性重合体などを添加すればよい。上記の導電性中間層形成成分とは、上記導電性接着剤のうち、分極性多孔質シートと集電体との接着において除去される分散媒などの揮発分を除いた成分（すなわち非揮発成分）をいう。

また、上記合成ゴムのうち、ラテックスの入手が容易なものについては、ラテックスを用いることも好ましい。例えば、SBRやNBRなどのラテックスが一般的である。この場合、導電性接着剤の分散媒は、全てがラテックス由来のものであってもよく、別途分散媒を添加してもよい。

こうしたラテックスを用いる場合には、ラテックス中のゴム粒子が、平均粒径で50～300nmのものが好ましい。このような粒径のゴム粒子を含有するラテックスであれば、例えば後述のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック）の如き粒径のものと、後述の薄片状黒鉛の如き粒径のものとを含む炭素材を用いて、導電性接着剤を作製し、これを分極性多孔質シートと集電体との接着に

用いた場合に、後記する孔径を有する分極性多孔質シートの空孔に小粒径の炭素材と共に合成ゴム粒子が良好に進入し得るため、上述のアンカー効果や内部抵抗低減効果が優れたものとなる。

上記炭素材としては、導電性を確保し得る炭素材であって、粒径
5 の異なる２種類以上のものが用いられていればよい。炭素材の具体例としては、非局在化した π 電子の存在によって高い導電性を有する黒鉛；黒鉛質の炭素微結晶が数層集まって乱層構造を形成した球状集合体であるカーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、その他のファーネスブラック、チャンネルブラック、
10 サーマルランプブラックなど）；メタン、プロパン、アセチレンなどの炭化水素を気相熱分解し、基板となる黒板上に薄膜の状態で析出させてなる熱分解黒鉛などが挙げられる。中でも、高い導電性確保が可能な点で、薄片状黒鉛〔特に、天然の黒鉛（鱗片状黒鉛）〕が、また、比較的小粒径であり且つ導電性も比較的良好な点で、ア
15 セチレンブラックが好ましい。よって、上記炭素材としては、鱗片状黒鉛とアセチレンブラックとの混合物が特に好ましい態様である。

炭素材として、アセチレンブラックと、薄片状黒鉛を用いる場合について説明する。アセチレンブラックの粒径は平均粒径（一次粒子径）で通常、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 程度である。また、薄片状黒鉛の粒
20 径は平均粒径で $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ のものを用いることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものを用いることがより好ましい。導電性中間層がこのような平均粒径の薄片状黒鉛とアセチレンブラックを併用した炭素材を有する構成とすることで、導電性中間層自体の導電性を高めつつ、後述する分極性多孔質シートの空孔に導電性中間層の一部
25 を進入させて、優れた接合強度と内部抵抗低減効果を確保することができる。

このように、炭素材としてアセチレンブラックなどのカーボンブ

ラックと、薄片状黒鉛とを用いていることは、電極から分極性多孔質シートまたは集電体を剥がして導電性中間層を露出させ、該露出面についてX線回折法により得られる回折強度曲線から、薄片状黒鉛に基づく結晶性の回折線形状と、カーボンプラックに基づく非晶質性の回折線形状とが観察されるため、確認できる。

アセチレンブラックと薄片状黒鉛との混合比は、質量比で1 : 10 ~ 1 : 1 とすることが好ましく、1 : 5 ~ 1 : 2 とすることがより好ましい。このような混合比とすることで、十分な接着性と高度な内部抵抗低減効果を同時に確保することができる。

10 なお、薄片状黒鉛の平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置（島津製作所社製「SALD-2000」）によって測定した値である。また、平均粒径が上記範囲内のアセチレンブラックは、アセチレンブラックのメーカーの公称値に従って選択すればよい。

15 なお、これらの炭素材は、その種類を問わず、灰分が0.05%以下であることが望ましい。灰分量がこのように低い炭素材を用いた電極を電気二重層キャパシタに適用した場合には、該キャパシタの寿命を長期化させることができる。

20 上記導電性接着剤中における全炭素材の量は、3質量%以上30質量%以下であることが好ましい。より好ましくは10質量%以上25質量%以下である。炭素材の量が上記範囲を下回ると、導電性中間層の導電性が不十分となる場合がある。他方、上記範囲を超えると、導電性中間層を形成するためのバインダー（上記合成ゴム）との量バランスが崩れ、接着性が低下する傾向にある。

25 また、上記導電性接着剤中における合成ゴムの量は、7質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。合成ゴム量が上記範囲を超えると、内部抵抗が増大しすぎる場合がある。なお、導電性中間層による接着性を十分に確保する観点から

は、導電性接着剤中の合成ゴム量を 0.5 質量%以上とすることが好ましく、2 質量%以上とすることがより好ましい。

また、本発明の導電性接着剤は、粒径の異なる 2 種類以上の炭素材を含有する構成の採用により、分極性多孔質シートの空孔中に良好に進入し得る小粒径の炭素材（例えばアセチレンブラックなどのカーボンブラック）と共に、大粒径の炭素材（例えば薄片状黒鉛）を含有し得る。よって、小粒径の炭素材を減量しつつ、導電性の良好な導電性中間層を形成し得るため、分散媒中の合成ゴム粒子表面が、小粒径の炭素材で覆われてしまうことを抑制でき、導電性中間層としたときに、良好な耐熱接着性を確保できる。

図 2 に、本発明の電極の断面を拡大した模式図を示す。図 2 中、101 が小粒径の炭素材（カーボンブラック）、102 が大粒径の炭素材（薄片状黒鉛）、103 が合成ゴム粒子である。電極 10' において、導電性中間層 13 中では、大粒径の炭素材 102 と小粒径の炭素材 101 の一部が合成ゴム粒子 103 に結着されており、さらに、小粒径の炭素材 101 の一部が合成ゴム粒子 103 と共に、分極性多孔質シート 12 の空孔 12a 内に進入している。こうした構造によって、本発明の電極では、耐熱接着性を含めた良好な接合強度と、低内部抵抗を確保している。なお、図 2 では、集電体 11' の表面が粗面化処理されてなる態様を示しており、集電体 11' 表面に形成されたピット（凹部）内にも、小粒径の炭素材 101 の一部が合成ゴム粒子 103 と共に進入しており、より優れた接合強度向上効果および内部抵抗低減効果を発揮し得る。

<分極性多孔質シート>

分極性多孔質シートは、電気二重層形成材料（炭素電極材料）に、導電性確保のための炭素材および結着剤などを混合し、この混合物にエタノールやオイルなどを加えたものをロール圧延、ロール押出

しなどすることにより得られる多孔質のシートである。つまり粒子状になっている電気二重層形成材料の間の間隙が空孔 1 2 a (図 1) となって、多孔質のシートを形成している。

分極性多孔質シートの原料となる電気二重層形成材料は、該電気二重層を形成し得る炭素質物質である限り特に限定されないが、活性炭が代表的である。該活性炭としては、一般に炭素電極に用いられている種々の活性炭を使用することができる。具体的には、木炭、ヤシガラ炭、褐炭や、のこ屑などの未炭化物を、水蒸気や二酸化炭素などのガスで賦活させたもの、あるいは塩化亜鉛などの薬品で賦活させたものなどを用いることができる。その形状としては、粉末状であってもよいし、粒状であってもよい。このように、活性炭は賦活により比表面積が著しく増大されるため、単位体積当たり電気容量が大きな電極を形成することができる。

また前記電気二重層形成材料は、炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素であってもよい。この微結晶炭素は、電圧印加時に結晶層間にイオン等が入り込むことによって電気二重層を形成するものであり、例えば、特開平 1 1 - 3 1 7 3 3 3 号公報に開示の技術に従って入手することができる。

導電性確保のための炭素材は特に限定されず、例えば、導電性中間層について例示した各種炭素材を用いることができる。

結着剤としては、電気二重層キャパシタ分野において公知のものが使用できる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂；カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系樹脂；などが一般的である。

分極性多孔質シートの平均孔径は 0. 1 μm 以上 5 μm 以下であることが好ましく、0. 5 μm 以上 3 μm 以下であることがより好

ましい。平均孔径が上記範囲を下回ると、導電性中間層形成成分が、分極性多孔質シートの空孔内に進入し難くなる場合があり、他方、上記範囲を超えると、導電性中間層形成成分が分極性多孔質シートの空孔内の奥深くまで進入し、集電体と分極性多孔質シートの界面

に残る導電性中間層が非常に薄くなって接合強度が低下することがある。また、分極性多孔質シートが活性炭で構成されている場合、この活性炭の細孔が導電性中間層形成成分で覆われてしまう結果、キャパシタ性能が低下する虞がある。なお、本明細書でいう平均孔径は、水銀圧入式のポロシメーター（マイクロメトリックス社製

「ポアサイザー 9310」）を用いて測定した値である。

分極性多孔質シートの空孔率は、40%以上90%以下であることが好ましく、60%以上80%以下であることがより好ましい。

空孔率が上記範囲を下回ると、キャパシタに用いた場合に十分な量の電解液を保持し得ない場合があり、内部抵抗が増大することがあ

る。また、分極性多孔質シートの空孔に進入できる導電性中間層形成成分量が少なくなるため、上述のアンカー効果や内部抵抗低減効果が十分に確保できない場合がある。他方、空孔率が上記範囲を超えると、導電性接着剤の量が不足している場合には、導電性中間層が進入していない空孔が多く存在するようになり、やはり、上述の

アンカー効果が不十分となることがある。また、集電体との間に空気層（キャパシタとした場合には電解液が注入されて液相部分となる）が介在することになり、上述の内部抵抗低減効果が十分に確保できないことがある。逆に導電性接着剤の量が多すぎる場合には、分極性多孔質シートの空孔の奥深くにまで導電性中間層が進入する。

従って、分極性多孔質シートに活性炭が使用されている場合、該活性炭の細孔の大部分が該成分で覆われることとなって活性炭の比表面積が低下し、キャパシタ性能低下の原因となることがある。

ここで、本明細書にいう空孔率（％）は、分極性多孔質シート全体の容積（ V ）に対する空孔容積（ V_0 ）の割合〔（ V_0 / V ）× 100〕として求められる値をいう。空孔容積は、分極性多孔質シートの真密度（ ρ ）と分極性多孔質シートの質量（ W ）を測定し、
5 下記式により求めることができる。

$$V_0 = V - (W / \rho)$$

分極性多孔質シートの空孔率および平均孔径は、分極性多孔質シートの構成素材である電気二重層形成材料の種類、バインダー量、分極性多孔質シート作製時のロール圧力などにより調整することが
10 できる。なお、分極性多孔質シートの厚みは、0.05～1mmであることが一般的であり、0.08～0.5mmであることがより好ましい。

分極性多孔質シートは、例えば、次の方法により製造できる。上述の電気二重層形成材料、導電性確保のための炭素材、結着剤に、
15 必要に応じて成形助剤〔水、アルコール（メタノール、エタノールなど）、オイル（石油、その他のオイル）など〕を加えて混合し、これを圧延加工、押出加工などしてシート形状に成形し、成形助剤を除去して、分極性多孔質シートとする。例えば、成形助剤にエタノールを用いる場合には、混合比を、電気二重層形成材料：100
20 質量部に対し、上記炭素材：3～15質量部、結着剤：5～15質量部、エタノール：50～300質量部とし、温度：50～100℃で、ロール押出しすることで、上記の平均孔径および空孔率を有する分極性多孔質シートを得ることができる。

<集電体>

25 集電体には、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル、鉄、ステンレス、銅などの金属材料を用いることができるが、アルミニウムが電気伝導性に優れ、安定性が高い（電解液中で溶解析出しな

い) こと、またコストも安いことから特に好ましい。これらの金属は、箔、板、シートのいずれかの形状のものをを用いることができる。集電体は、例えば図 1 に示すように表面が平滑であってもよく、この場合でも、集電体 1 1 と分極性多孔質シート 1 2 との点接触のために界面に存在し得る空隙部分が導電性中間層 1 3 により充填されることで、空気の介在を少なくできると共に、分極性多孔質シート 1 2 の空孔 1 2 a にまで導電性中間層が進入することにより、アンカー効果による接合強度の向上を図ることができる。

集電体のより好ましい態様として、表面に凹凸が形成されるように、粗面化処理されたものが挙げられる。表面が粗面化処理されてなる集電体を用いた電極の例を図 2 に示す。この電極 1 0' では、導電性中間層の一部が、分極性多孔質シート 1 2 の空孔 1 2 a のみならず、集電体 1 1' のピットにも進入するため、分極性多孔質シート 1 2 と集電体 1 1' との接合強度が、より向上する。勿論、集電体 1 1' のピットに進入した導電性中間層形成成分により、該ピットにおける空気を排除できるため、キャパシタとした場合に該凹部に電解液が介在することによる電気抵抗の増大も防止し得る。

また、表面が粗面化処理されてなる集電体を用いた電極では、導電性中間層を形成するための導電性接着剤量や、集電体と分極性多孔質シートを積層する際の圧力を調節することにより、図 3 に示すような構造とすることも可能である。

図 3 の電極 1 0' では、集電体 1 1' と分極性多孔質シート 1 2 との間に導電性中間層 1 3 が介在しているが、微視的には集電体 1 1' の凸部 1 1' b と分極性多孔質シート 1 2 の凸部とが接触しており、導電性中間層 1 3 は不連続層となっている（なお、図 3 では、集電体 1 1' 表面に形成されたピットは図示していない）。このような場合には、さらに内部抵抗を低減させることができる。すなわ

ち、図 3 の如き構造の電極では、導電パスとして、集電体 1 1' から導電性中間層 1 3 を介して分極性多孔質シート 1 2 へ導電するパス（図 3 中、矢印 A）と、集電体 1 1' から直接分極性多孔質シート 1 2 へ導電するパス（図 3 中、矢印 B）の 2 種類が形成されることになる。B のパスは A のパスよりも電気抵抗が小さいことから、電極全体としても電気抵抗を小さくすることができ、その結果、内部抵抗が低く、より高性能の電気二重層キャパシタを形成できるようになる。

集電体表面の粗面化処理方法としては、特に制限はなく、サンドブラスト、エッチング（電解エッチングや、化学エッチングなど）などの公知の手法が採用可能である。中でも、化学薬品を用いる化学エッチングによれば、集電体表面に形成される細孔や凹凸を、接着剤のアンカー効果に適した形状に制御し易いという理由から好ましい。

集電体の厚み（粗面化処理を施す場合は、該処理前の厚みで）は、10～100 μm であることが一般的であり、20～70 μm であることがより好ましい。

<導電性中間層が分極性多孔質シートの空孔に進入している深さ（進入度）>

導電性中間層が分極性多孔質シートの空孔に進入している深さ（進入度）は、分極性多孔質シートの厚みに対して 0.15% 以上、好ましくは 0.25% 以上であって、15% 以下、好ましくは 10% 以下であることが推奨される。導電性中間層の進入している深さが、分極性多孔質シートの厚みに対して小さすぎると、アンカー効果による接着強度の向上効果が十分でないことがあり、また、分極性多孔質シートと導電性中間層との間に空気が介在して、内部抵抗の増大の原因となることもある。他方、導電性中間層が進入して

いる深さが、分極性多孔質シートの厚みに対して大きすぎるときには、分極性多孔質シートが活性炭によって構成されていると、該活性炭の細孔が導電性中間層形成成分によって覆われる割合が高くなり、活性炭の比表面積が低下して、キャパシタとしたときの特性低下の原因となる場合がある。

上記の進入度は、以下の方法により測定した。

電極をエポキシ樹脂と硬化剤を混合した溶液に浸漬させた状態でエポキシ樹脂を硬化させ、その後、エポキシ樹脂で固められた電極の任意の箇所を垂直に（厚み方向に）切断し、その断面をサンドペーパーやアルミナ粉末で研磨する。次に、研磨された断面を偏向レンズ付き光学顕微鏡によって観察し、導電性中間層の分極性多孔質シート側先端部と、分極性多孔質シートの導電性中間層側先端部との平均距離（図 1 中、 t ）の、分極性多孔質シートの平均厚み（図 1 中、 T ）に対する割合 $[(t/T) \times 100]$ を進入度として求める。

上記進入度は、分極性多孔質シートの平均孔径、導電性中間層形成成分量、分極性多孔質シートと集電体との積層時に付加する圧力などによって調整することができる。

<電気二重層キャパシタ用電極の製造方法>

まず、上記の導電性接着剤を、分極性多孔質シートおよび／または集電体表面（接合面）に塗布する。塗布面は、分極性多孔質シート、集電体のいずれか一方の接合面でよいが、両者に塗布してもよい。より好ましくは、集電体の接合面に塗布する方法である。分極性多孔質シート表面は、いわば粉体の集合体であり、該表面全体に亘って空孔が開口しているため、分極性多孔質シートの接合面に導電性接着剤を塗布すると、分極性多孔質シートの空孔内部のかなりの深さ位置まで導電性接着剤が浸透してしまい、上記進入度が上述

の好適範囲を超える場合があるからである。また、生産性（量産性）の観点からも、より高強度な集電体に塗布することが好ましい。

導電性接着剤の塗布量は、乾燥後の量（すなわち、導電性中間層形成成分量）で、 $2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましく、 $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ とすることがより好ましい。

次に、分散媒が蒸発する前に、塗布した導電性接着剤が介在するように、分極性多孔質シートと集電体を積層する。積層方法は、単に重ねて貼り合わせるだけでもよいが、貼り合わせ後加圧して圧縮することが好ましい。後者のようにすることで、接合をより確実なものとすると共に、分極性多孔質シートの孔内に、導電性接着剤の一部を確実に圧入することができる。また、分極性多孔質シートが圧縮、高密度化されることから、分極性多孔質シートの高容量化も可能となる。加圧方法は特に限定されないが、例えば、一對のロール間に通す方法が比較的簡便である。この際、積層体の総厚みに対するロール間のクリアランスは、例えば、 $30 \sim 90\%$ とすることが好ましく、 $50 \sim 70\%$ とすることがより好ましい。このようなクリアランスとすることで、進入度を上記範囲内とすることができると共に、分極性多孔質シートの高容量化が達成できる。クリアランスが上記範囲を下回ると、集電体の変形や、それに伴う分極性多孔質シートの剥離が発生する虞がある。

次に、導電性接着剤中の揮発成分（分散媒など）を除去する。除去方法は特に限定されないが、例えば、熱風乾燥法が好適である。熱風温度は、分散媒の沸点付近とすることが好ましい。分散媒を除去することで、導電性中間層が形成され、図1～3に示したような本発明の電極となる。なお、図2、図3は集電体の片側のみを図示している。

<電気二重層キャパシタ>

本発明の電気二重層キャパシタは、上記本発明の電気二重層キャパシタ用電極を用いてなるものであり、具体的には、図 4 に示すように本発明の電極 10 とセパレータ 15 とを交互に並べて組み合わせ、このような組み合わせを複数並設し（図 5）、電極 10 とセパレータ 15 の間に電解液を充填し、さらに、通常は、ケース（金属ケースなど）に収納したものである（図 6）。図 6 中、20 はケース、21 は上蓋、22 は電解液、23 は集電リードを示している。

上記セパレータとしては、従来から電気二重層キャパシタに用いられている公知のものが使用できる。例えば、PTFE、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの多孔質シートを親水化したもの；サイザル麻から得られる多孔質シート；などが例示できる。

また、電解液も、従来から電気二重層キャパシタに用いられている公知のものを採用することができる。電解液の溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンなどの炭酸エステル； β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン；スルホラン；ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；ニトロメタン；1,2-ジメトキシエタン；アセトニトリル；などが挙げられる。また、電解液の電解質としては、4フッ化ホウ酸、6フッ化リン酸、6フッ化ヒ酸、6フッ化アンチモン酸、トリフルオロアルキルスルホン酸などのフッ素含有酸；過塩素酸、4塩化アルミン酸などの塩素含有酸；などの酸、これらの酸のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩など）、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩（テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩など）、テトラアルキルホスホニウム塩（テトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩など）が例示できる。

図 4 中、9 は集電体に取り付けられた集電端子であり、この集電

端子 9 に集電リード（図示しない）が取り付けられる。なお、図 4、図 5 には、図 1 に示す構造の電極を用いた例を図示したが、これらの電極が図 2 や図 3 に示す構造のものであっても構わない。また、複数並設される電極は、全てが同じ構造のものであってもよく、異なる構造のものが並設されていてもよい。さらに、並設される複数の電極のうち、最端部に設けられるものについては、図 5 に示すように、集電体の片側だけに分極性多孔質シートが積層された電極を用いることができる。

< 発明の効果 >

- 10 本発明の電気二重層キャパシタによれば、従来以上に低内部抵抗を達成した本発明の電気二重層キャパシタ用電極を用いているため、内部抵抗が低く、高電気容量で、しかも高出力密度を発揮できる。

- 15 本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、集電体と分極性多孔質シートとの間に介在する導電性中間層に上記特定の構成を採用しており、極めて低い内部抵抗を有し、さらに集電体と分極性多孔質シートとの接合強度および耐久性（耐熱接着性）に優れている。また、分極性多孔質シートと集電体の接合強度が高いことから、長尺の電極を作製し、これをロール状に巻回した状態で保存・運搬することができるなど、電極の製造、保存・運搬性などにも優れている。

- 20 本発明の導電性接着剤は、本発明の電気二重層キャパシタ用電極製造に好適なものである。

本発明の電気二重層キャパシタは、低内部抵抗を達成した本発明の電気二重層キャパシタ用電極を用いているため、内部抵抗が低く、高電気容量で、しかも高出力密度を達成できる。

25

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実

施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

実施例 1

5 [分極性多孔質シート]

活性炭粉末（クラレケミカル社製「R P - 2 0」、比表面積：2000 m^2/g 、平均粒径：8 μm ）：85質量部、ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製「E C 6 0 0 J D」）：7質量部、P T F E粉末：8質量部からなる混合物に、
10 エタノール：100質量部を加えて混練し、ロール圧延を施して、幅：100 mm、厚み：0.3 mm、空孔率：65%、平均孔径：0.8 μm で長尺の分極性多孔質シートを得た。

[集電体]

集電体には、幅：150 mm、厚み：50 μm の高純度エッチド
15 アルミニウム箔（K D K社製「C 5 1 3」）を用いた。

[導電性接着剤]

炭素材として、灰分：0.02%、平均粒径：4 μm の天然鱗片状黒鉛（日立粉末冶金製「黒鉛粉末」）および灰分：0.02%、平均粒径（一次粒子径）：35 nmのアセチレンブラック（電気化学工業製「デンカブラック」）を用いた。また、合成ゴムとして、
20 S B Rラテックス（J S R製「グレード0850」）を用いた。これらを、表1に示す組成となるように混合して、導電性接着剤を得た。

[電極の製造]

25 集電体の両面に導電性接着剤を、塗布ロールを用いて塗布した。塗布量は、片面当たり30 g/m^2 （乾燥後の量で7 g/m^2 ）とした。塗布後、集電体の導電性接着剤塗布面（両面）に、長尺の分極

性多孔質シートを重ね、圧縮ロールを通して（クリアランス：70%）積層シートとした。この積層シートを、温度：150℃に設定した連続熱風乾燥機内を3分で通過させ、導電性接着剤から分散媒を除去して、長尺の電極を得た。

5 〔電気二重層キャパシタの製造〕

上記長尺の電極から、10cm角の方形状の電極を複数個打ち抜き、各電極の集電体に2cm×10cmの集電端子を溶接により取り付けた。その後、これら電極とセパレータを図4のように組み合わせたものを15組重ねた。なお、セパレータには、延伸多孔質PTFE膜を親水化処理したセパレータ（ジャパングアテックス社製「BSP0102560-2」、厚み：25μm、空孔率：60%）を用いた。これを150℃で72時間真空乾燥した後、アルミニウムケースに収納した後、各集電端子に集電リードを取り付け、さらに集電リードに正極端子および負極端子を取り付けた。次に、
10 TFE膜を親水化処理したセパレータ（ジャパングアテックス社製「BSP0102560-2」、厚み：25μm、空孔率：60%）を用いた。これを150℃で72時間真空乾燥した後、アルミニウムケースに収納した後、各集電端子に集電リードを取り付け、さらに集電リードに正極端子および負極端子を取り付けた。次に、
15 テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレータの炭酸プロピレン溶液（濃度：1mol/L）を電解液としてケース内に注入し、上蓋を取り付けてケースを密封することにより、角型電気二重層キャパシタを得た。

上記の電極および電気二重層キャパシタについて、以下の評価を行った。結果を表2、表3に示す。
20

＜テープ剥離試験（耐熱試験）＞

上記電極を所定の温度で24時間乾燥後、分極性多孔質シート部分に、基盤の目状に切れ目を入れ（1個の目が5×5mmで、144個）、この切れ目を入れた表面に粘着テープ（日東電工社製「ダンプロンエース II」）を貼り、分極性多孔質シートと粘着テープの間の気泡が抜ける程度に十分に指で押し付けた後、該テープを剥がし、分極性多孔質シート部分の剥離状態を観察した。
25

< 静電容量密度 >

上記電気二重層キャパシタについて、 10 mA/cm^2 、 2.7 V の条件で 1500 秒充電し、 10 mA/cm^2 の条件で 0 V になるまで放電を行う操作を 1 サイクルとし、これを 10 サイクル連続して行った際の、 10 サイクル目の放電開始から 0 V になるまでの放電曲線を積分して、該 10 サイクル目の充電時における電気二重層キャパシタの静電容量を求め、これを電極体積で除して静電容量密度を算出した。

< 直流内部抵抗 >

- 10 上記静電容量密度測定時に、式「 $V = IR$ 」を用いて算出することにより求めた。

< 高温耐久性試験 >

- 15 上記電気二重層キャパシタについて、 70°C の温度下で、 10 mA/cm^2 、 2.7 V の条件で 100 時間充電し、 10 mA/cm^2 の条件で 0 V になるまで放電を行う操作を 1 サイクルとし、この操作を繰り返した。 1 サイクル目と 1000 時間経過時のサイクルでの静電容量を、静電容量密度について上記した方法で求め、結果は、測定スタート時（ 1 サイクル目）に対する 1000 時間経過時の静電容量の維持率「 $100 \times (1000\text{時間経過時のサイクルの静電容量}) / (1\text{サイクル目の静電容量})$ 」（％）で評価した。
- 20

実施例 2

- 導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。なお、実施例 2 で用いた SBR ラテックスは、JSR 製「グ
- 25 レード 0597C」である。結果を表 2、表 3 に示す。

実施例 3

導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1

と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。なお、実施例 3 で用いた S B R ラテックスは、J S R 製「グレード 0 6 6 8」である。結果を表 2、表 3 に示す。

実施例 4

- 5 導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。結果を表 2、表 3 に示す。

実施例 5

- 10 導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。なお、実施例 5 で用いた炭素材は、灰分：0.05%、平均粒径：10 μ m の天然鱗片状黒鉛（日立粉末冶金製「黒鉛粉末」）および灰分：0.02%、平均粒径（一次粒子径）：35 nm のアセチレンブラック（電気化学工業製「デンカブラック」）である。
- 15 結果を表 2、表 3 に示す。

実施例 6

導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。結果を表 2、表 3 に示す。

20 実施例 7

導電性接着剤の構成を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。結果を表 2、表 3 に示す。

比較例 1

- 25 導電性接着剤について、炭素材として平均粒径：2 μ m のアセチレンブラック（電気化学工業製「デンカブラック」）のみを用いた他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作

製し、評価を行った。なお、アセチレンブラックの含有量は、導電性接着剤全量に対し20質量%である。結果を表2、表3に示す。

比較例2

導電性接着剤について、合成ゴム（SBR）の代わりに、カルボキシメチルセルロース（ダイセル化学工業社製「CMCダイセル」）を用い、炭素材に、平均粒径が4 μ mの天然鱗片状黒鉛を用いた他は、実施例1と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。なお、鱗片状黒鉛の含有量は、導電性接着剤全量に対し20質量%である。結果を表2、表3に示す。この比較例1は、上述の特開平11-154630号公報の実施例に相当するものである。

比較例3

導電性接着剤について、合成ゴム（SBR）の代わりに、熱硬化性のポリイミド（宇部興産社製「U-ワニス」）を用い、炭素材に、平均粒径が4 μ mの天然鱗片状黒鉛を用いた他は、実施例1と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作製し、評価を行った。なお、鱗片状黒鉛の含有量は、導電性接着剤全量に対し20質量%である。結果を表2、表3に示す。

表1

	合成ゴム				炭素材						
	種類	Tg (°C)	平均粒径 (nm)	含有量 (質量%)	鱗辺状黒鉛			アセチレンブラック			
					灰分 (%)	平均粒径 (μm)	炭素材全 量に対する 含有量 (質量%)	灰分 (%)	一次粒子 の平均粒 径 (nm)	炭素材全 量に対する 含有量 (質量%)	
実施例1	SBR	7	135	3	0.02	4	75	0.02	35	25	20
実施例2	SBR	28	125	3	0.02	4	75	0.02	35	25	20
実施例3	SBR	-4	180	3	0.02	4	75	0.02	35	25	20
実施例4	SBR	7	135	7	0.02	4	75	0.02	35	25	20
実施例5	SBR	7	135	3	0.05	10	75	0.02	35	25	20
実施例6	SBR	7	135	3	0.02	4	75	0.02	35	25	10
実施例7	SBR	7	135	3	0.02	4	75	0.02	35	25	30

表2

	テープ剥離試験 乾燥温度 (°C)		
	150	200	230
実施例1	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例2	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例3	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例4	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例5	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例6	剥離なし	剥離なし	剥離なし
実施例7	剥離なし	剥離なし	剥離なし
比較例1	剥離なし	剥離なし	一部剥離
比較例2	剥離なし	一部剥離	完全剥離
比較例3	剥離なし	剥離なし	剥離なし

表3

	静電容量密度 (F/cm ³)	直流内部抵抗 (Ω)	高温耐久試験 (%)
実施例1	17.0	1.0	90
実施例2	16.8	1.1	90
実施例3	16.0	1.2	88
実施例4	16.2	1.4	89
実施例5	16.9	1.2	85
実施例6	17.0	1.4	86
実施例7	17.0	1.0	85
比較例1	16.6	2.0	85
比較例2	16.6	1.1	78
比較例3	16.7	2.2	85

産業上の利用可能性

本発明は、電気二重層キャパシタの改良に有利に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. 炭素質の電気二重層形成材料、導電性を確保するための炭
5 素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シートが、
集電体上の少なくとも片面に、導電性中間層を介して一体化されて
なる電気二重層キャパシタ用電極であって、

前記導電性中間層が、合成ゴムおよび粒径の異なる2種類以上の
炭素材を含むものであることを特徴とする電気二重層キャパシタ用
10 電極。

2. 上記導電性中間層の炭素材として、薄片状黒鉛を含むもの
である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

3. 上記導電性中間層の炭素材として、カーボンブラックを含
むものである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

15 4. 上記導電性中間層の合成ゴムは、スチレン・ブタジエンゴ
ムである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

5. 上記スチレン・ブタジエンゴムは、ガラス転移温度が -5
 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ である請求項4に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

6. 上記導電性中間層は、上記炭素材、上記合成ゴムおよび分
20 散媒を含む導電性接着剤を用いて形成されるものであり、該導電性
接着剤中、全炭素材が $3 \sim 30$ 質量%である請求項1に記載の電気
二重層キャパシタ用電極。

7. 上記導電性接着剤中、上記合成ゴムが 7 質量%以下である
請求項6に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

25 8. 上記分極性多孔質シートは、平均孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、
空孔率が $40 \sim 90\%$ である請求項1に記載の電気二重層キャパシ
タ用電極。

9. 上記集電体は、アルミニウムから構成されるものである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

10. 上記集電体は、表面が粗面化処理されてなるものである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

5 11. (A) 炭素質の電気二重層形成材料、導電性を確保するための炭素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シート及び／または (B) 集電体の接合面に、(C) 合成ゴム、粒径の異なる2種以上の炭素材および分散媒を含む導電性接着剤を塗布し、

10 該分散媒が乾燥する前に、該集電体と該分極性多孔質シートを貼り合わせて加圧することにより、該導電性接着剤の非揮発成分の一部を該分極性多孔質シートの孔内に圧入することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

15 12. 請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極を有するものであることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

13. 炭素質の電気二重層形成材料、導電性を確保するための炭素材および結着剤を含む構成素材からなる分極性多孔質シートが、集電体上の少なくとも片面に、導電性中間層を介して一体化されてなる電気二重層キャパシタ用電極に使用される前記導電性中間層を
20 形成するための導電性接着剤であって、

粒径の異なる2種類以上の炭素材、合成ゴムおよび分散媒を含むものであることを特徴とする導電性接着剤。

14. 上記炭素材として、薄片状黒鉛を含むものである請求項13に記載の導電性接着剤。

25 15. 上記炭素材として、カーボンブラックを含むものである請求項13に記載の導電性接着剤。

16. 上記合成ゴムは、スチレン・ブタジエンゴムである請求

項 1 3 に記載の導電性接着剤。

1 7 . 上記スチレン・ブタジエンゴムは、ガラス転移温度が－5 ～ 3 0 ℃である請求項 1 6 に記載の導電性接着剤。

1 8 . 上記導電性接着剤中、全炭素材が 3 ～ 3 0 質量％である
5 請求項 1 3 に記載の導電性接着剤。

1 9 . 上記導電性接着剤中、上記合成ゴムが 7 質量％以下である請求項 1 8 に記載の導電性接着剤。

FIG.1

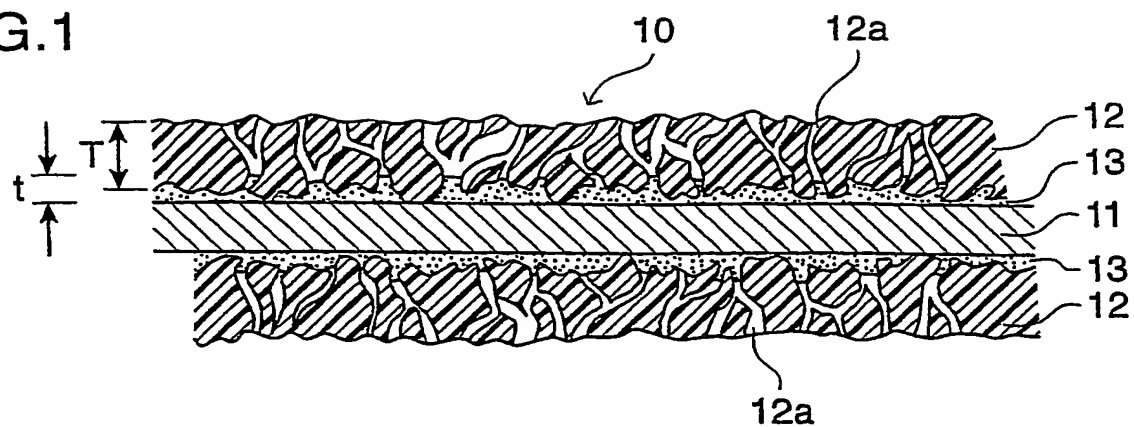


FIG.2

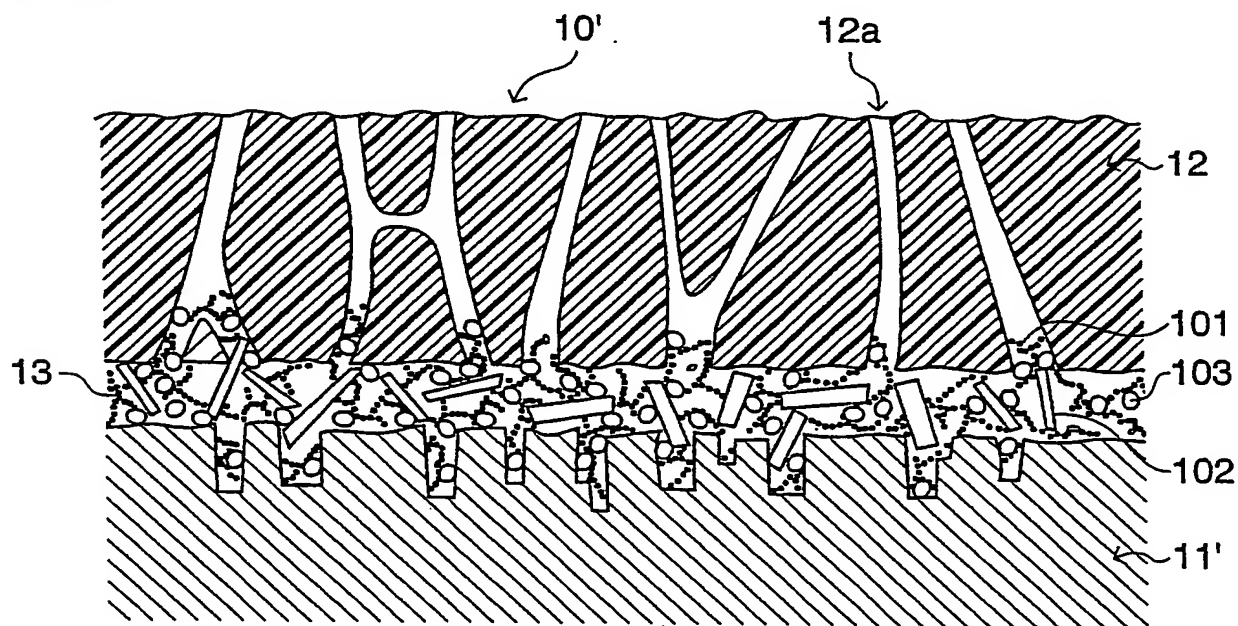


FIG.3

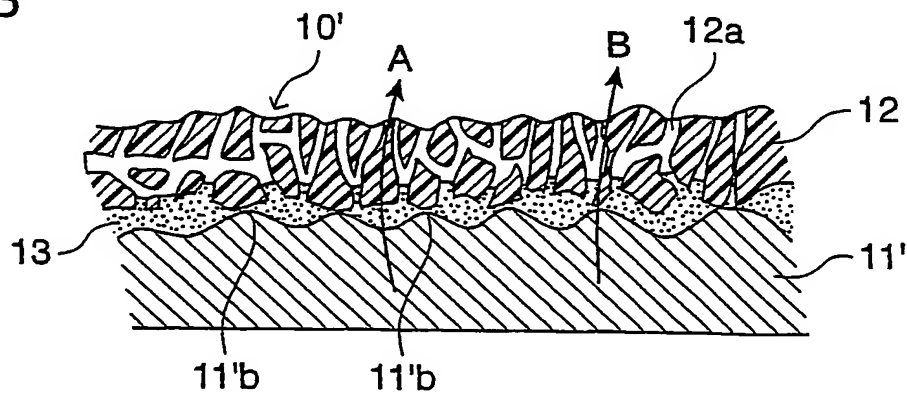


FIG.4

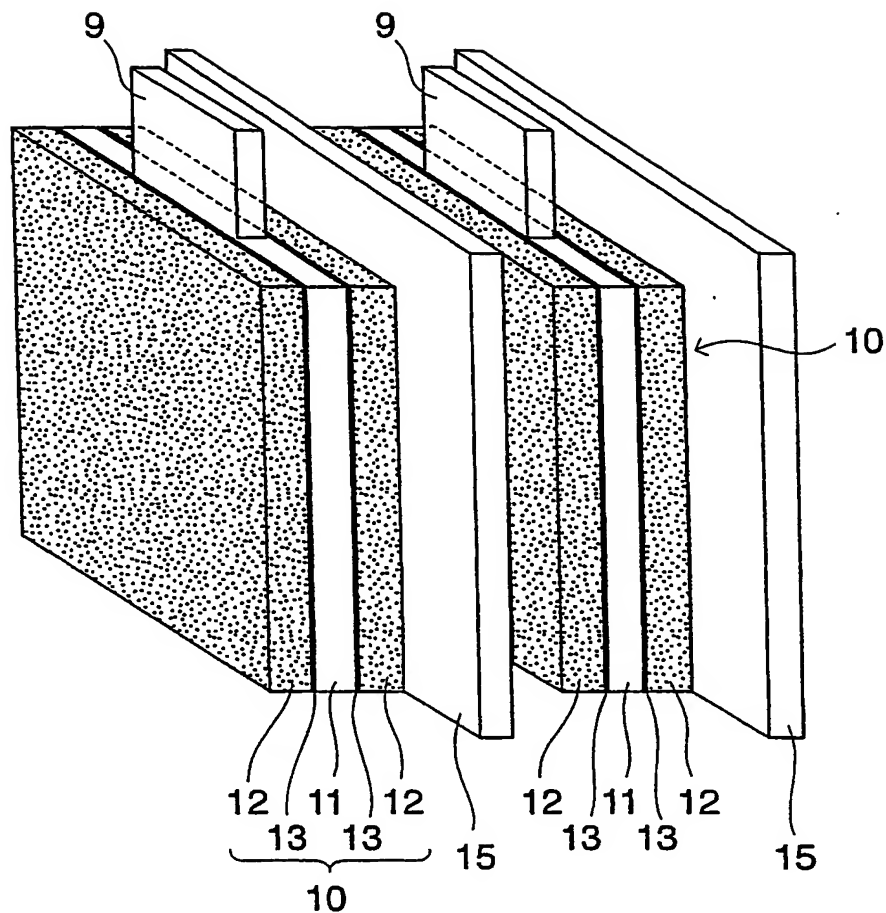


FIG.5

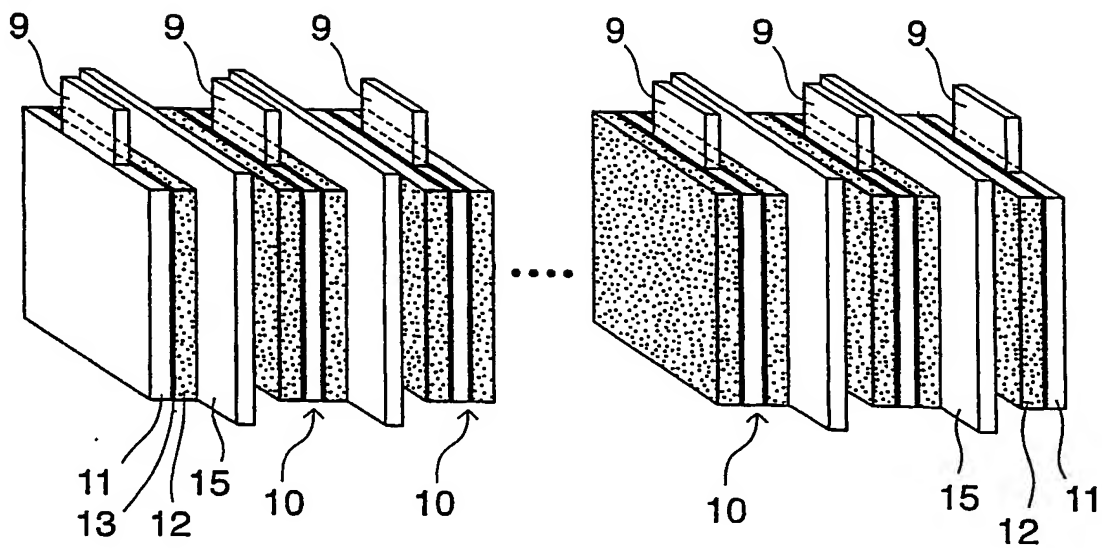


FIG.6

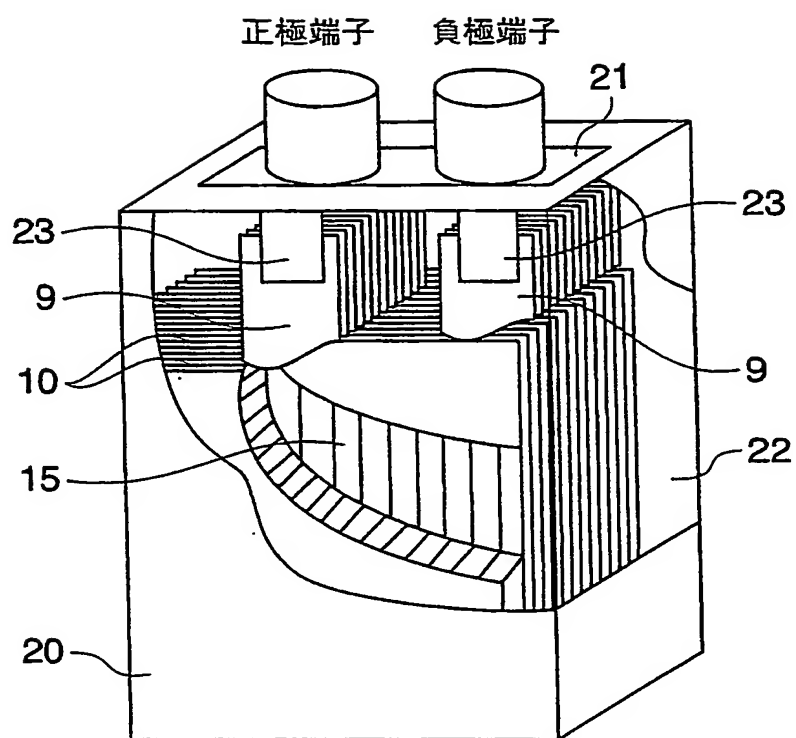
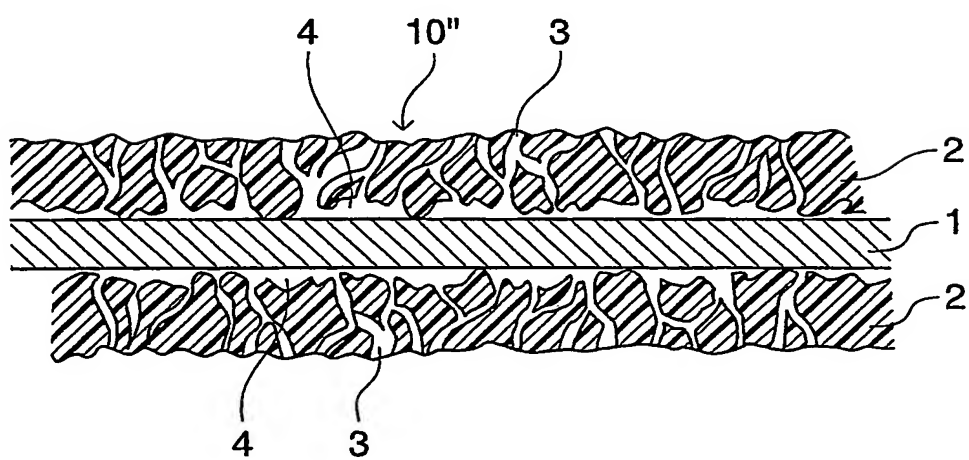


FIG.7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.